NGHIÊN CỨU TÁC DỤNG ĐỒNG VẬN CỦA TIA GAMMA Co-60 VÀ HYDROPEOXIT CẮT MẠCH CHITOSAN CÓ ĐỘ ĐỀ AXETYL KHOẢNG 70% Ở TRẠNG THÁI TRƯƠNG

ĐẶNG XUÂN DỤ^(*) DIỆP KHANH^(**) TRẦN THỊ ANH THU^(***) VÕ QUANG MAI^(****)

TÓM TẮT

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu tác dụng đồng vận của tia gamma Co-60 và hydropeoxit đến khả năng cắt mạch chitosan ở trạng thái trương. Độ đề axetyl được xác định bằng phổ hồng ngoại (IR). Khối lượng phân tử lượng được xác định bằng sắc ký gel thấm qua (GPC). Kết quả cho thấy chitosan khối lượng phân tử thấp khoảng 13 kDa đã được chế tạo hiệu quả bằng tác dụng đồng vận tia γCo^{60} và H_2O_2 5% ở liều xạ khoảng 22 kGy. Chitosan cắt mạch có cấu trúc hầu như không thay đổi so với chitosan ban đầu. Hiệu ứng đồng vận cắt mạch cực đại đạt được tương đối thấp, khoảng 12% ở liều xạ 14 kGy.

Từ khóa: đồng vận, chitosan, tia gamma, H_2O_2

ABSTRACT

In the present paper, the synergistic action of hydrogen peroxide and gamma ray for degradation of chitosan was investigated. The degree of deacetylation (DDA) of chitosan samples was determined by infrared spectra (IR). The molecular weight (M_w) of chitosan was measured by gel permeation chromatography (GPC). Results showed that low Mw chitosan with $M_w \sim 13$ kDa could be efficiently prepared by gamma ray irradiation of chitosan swollen in hydrogen peroxide solution (5%) at low dose ~ 22 kGy. The main structure of degraded chitosan was almost unchanged in comparison with that of initial chitosan. The maximum value of synergistic effect for degradation of chitosan by hydrogen peroxide and gamma ray obtained is relatively low, ~ 12% at 14 kGy.

Keywords: synergistic, chitosan, gamma ray, H_2O_2

1. MỞ ĐẦU^{(*)(**)(***)(***)}

Chitosan và dẫn xuất của nó là những polyme có nguồn gốc thiên nhiên được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau của đời sống. Chúng được dùng làm chất kháng khuẩn [1], chất chống oxi hóa [2], chất kháng khối u [3], chất gây hiệu ứng tăng cường miễn dịch [4], chất kích kháng bệnh và thúc đẩy tăng trưởng cho cây trồng [5], chất mang dược phẩm [6],... Đặc biệt, oligochitosan có độ polyme hóa từ 7 – 10 có hiệu ứng chống xâm nhiễm của nhiều loại nấm gây bệnh thực vật thông qua cơ chế tự tạo kháng sinh (phytoalexin) [7]. Hàng năm, có khoảng 10 tỉ tấn chitin được sản xuất ra trên thế giới [8], là nguồn

^(*)ThS, Trường Đại học Sài Gòn

^(**)ThS, Trường Đại học Bà Rịa – Vũng Tàu

^(***)ThS, Trường THPT chuyên Hùng Vương, Gia Lai

^(****)PGS.TS, Trường Đại học Sài Gòn

nguyên liệu dồi dào để chế tạo chitosan. Chitosan thông thường có khối lượng phân tử (KLPT) rất cao, chỉ tan trong môi trường axit. Điều này đã hạn chế khả năng ứng dụng của nó trong nhiều trường hợp [9]. Vì vậy, vấn đề biến tính cắt mạch chitosan nhằm mở rộng khả năng ứng dụng của loại polyme này là rất cần thiết.

Nhiều phương pháp cắt mạch chitosan khác nhau đã được nghiên cứu và áp dụng. Trong đó, phương pháp hóa học sử dụng H_2O_2 và phương pháp chiếu xạ sử dụng bức xạ gamma Co-60 (γ Co⁶⁰) cắt mạch chitosan gần đây được tập trung nghiên cứu áp dụng vì cho hiệu suất cao, thân thiện với môi trường [10], [8] và có khả năng áp dụng với quy mô lớn [11]. Tuy nhiên, nghiên cứu sử dụng kết hợp hai tác nhân này cho đến nay vẫn còn rất ít và chưa thật sự có hệ thống.

Tác dụng đồng vận được hiểu là sự tương tác đồng thời của hai tác nhân phản ứng cho hiệu quả lớn hơn tổng tương tác của các thành phần riêng rẽ [11]. Nghiên cứu tác dụng đồng vận H_2O_2 và bức xạ γCo^{60} cất mạch chitosan có độ đề axetyl (ĐĐA) 80% và 90% ở trạng thái trương đã được chúng tôi công bố [12], [13]. Trong bài báo này, chúng tôi thông báo tóm tất kết quả nghiên cứu tác dụng đồng vận H_2O_2 và bức xạ γCo^{60} đối với chitosan có ĐĐA ~72%.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và Hóa chất

Chitosan nguyên liệu được chế tạo từ vỏ tôm có $M_{w0} = 48,7$ kDa, $PI_0 = 4,21$ và ĐĐA~72% (CTS-72). Hydroperoxit là sản phẩm tinh khiết của Merck (Đức). Các hóa chất khác CH₃COONa, CH₃COOH,... được

sử dụng ở dạng tinh khiết phân tích. Nước cất được sử dụng cho toàn bộ thí nghiệm.

2.2. Phương pháp thực nghiệm

2.2.1. Chuẩn bị mẫu và chiếu xạ

Cân 5g CTS-72 vào bình chiếu xạ, thêm vào 25 ml dung dịch H₂O₂ 5%, trộn trong 10 phút để CTS-72 trương đều. Mẫu được chiếu xạ bằng nguồn SVST Co -60/B đến liều tối đa là 25 kGy, suất liều 1,33 kGy/h, tại Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghê Bức xa VINAGAMA, Viên Năng lương Nguyên tử Việt Nam, Thủ Đức, Tp. Hồ Chí Minh. Sau khi chiếu xa, mẫu được rửa sach bằng nước cất, sau đó được sấy khô ở nhiệt đô 60°C trong 2 giờ.

2.2.2. Xác định khối lượng phân tử và độ đề axetyl

Khối lượng phân tử khối (M_w) trung bình của chitosan được xác định bằng phương pháp sắc kí gel thấm qua (GPC) trên máy LC – 20AB Shimadzu (Nhật), sử dụng detector RID –10A và cột Ultrahydrogel 250 của hãng Waters, kích thước cột 7,8×300mm. Nhiệt độ cột là 40°C, pha động là dung môi CH₃COOH 0,25M/CH₃COONa 0,25M với tốc độ chảy là 1ml/phút [14].

ĐĐA của chitosan được xác định bằng phương pháp phổ hồng ngoại trên máy FT – IR 8400S, Shimadzu (Nhật) và được tính theo phương trình [15]:

ĐĐA % = 100

$$-([31,92 \times (A_{1320}/A_{1420})] - 12,20)$$
(1)

Với A_{1320} và A_{1420} là mật độ quang tương ứng tại các đỉnh 1320 và 1420 cm⁻¹.

2.2.3. Xác đinh hiêu suất cắt mach bức xa và hằng số tốc đô phản ứng cắt mach

Hiệu suất cắt mạch bức xa (G_s) được tính theo phương trình (2) [11], [13]:

 $(1/M_w - 1/M_{w0}) =$ $G_s \times D \times d \times 1000/2 \times C$ (2)

Trong đó, M_{w0}, M_w lần lượt là KLPT khối trung bình chitosan ban đầu và chitosan cắt mạch, D là liều xạ (kGy), d là khối lượng riêng dung dịch chitosan (g/ml), C là nồng độ dung dịch chitosan (g/l) và G_s (mol/J) là hiệu suất cắt mạch bức xa.

Hằng số tốc độ phản ứng cắt mạch chitosan được xác đinh dựa vào phương trình (3) [16]:

$$\left(\frac{1}{M_{w}} - \frac{1}{M_{w0}}\right) = \left(\frac{k}{m_{0}}\right) \times D$$
(3)

Trong đó M_{w0} và M_w là KLPT khối trung bình của chitosan tương ứng tai thời điểm ban đầu và thời điểm t, k (kGy⁻¹) là hằng số tốc đô phản ứng, D (kGy) là liều xa, m_0 là KLPT của một đơn vi monome. 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUÂN

Khối lượng phân tử khối trung bình M_w của các sản phẩm cắt mạch từ CTS-72 được xác định bằng phương pháp GPC cho số liệu trên bảng 1. Kết quả cho thấy khi cắt mạch bằng H_2O_2 5%, chitosan thu được có KLPT khoảng 20,5 kDa sau 16,8 giờ phản ứng. Nếu cắt mạch bằng tia γCo^{60} thì KLPT của sản phẩm cắt mach CTS-72 đat được ở 22,4 kGy (tượng ứng với 16,8 giờ chiếu xa) là 47 kDa. Giá tri này cao hơn đáng kể so với khi cắt mạch bằng H₂O₂ 5% trong cùng thời gian phản ứng. Điều này chứng tỏ H₂O₂ 5% cắt mạch hiệu quả hơn so với tia γCo⁶⁰ (suất liều 1,33 kGy/h). Khối lượng phân tử khối trung bình của sản phẩm cắt mạch CTS-72 khi cắt mạch đồng thời bằng tia γCo^{60} và H₂O₂ 5% ở liều xạ 22,4 kGy là 13,3 kDa. Giá trị này thấp hơn đáng kể so với khi cắt mạch chỉ bằng H₂O₂ 5% (không chiếu xạ). Điều này cho thấy cắt mach đồng vân CTS-72 bằng tia γCo^{60} và H_2O_2 là khá hiệu quả. Sự thay đổi KLPT khối trung bình theo liều xa tương ứng với thời gian phản ứng được mô tả trên Hình 1. Kết quả cho thấy H2O2 5% cắt mạch CTS-72 khá hiệu quả. Trong khi đó, độ suy giảm KLPT khối trung bình của CTS-72 cắt mạch bằng tia γCo^{60} là không đáng kể, nghĩa là CTS-72 hầu như không bi cắt mach bởi bức xa γCo^{60} . Cơ chế của vấn đề này hiện vẫn chưa được rõ. Tuy nhiên, theo chúng tôi có thể có quá trình khâu mach bức xa xảy ra đồng thời với cắt mach bức xa chitosan ở trang thái trương nước. Vì vậy, vai trò của nước trong quá trình cắt mạch chitosan ở dạng trương cần được nghiên cứu chi tiết hơn trong thời gian tới.

	Liều xạ	Т	A (H ₂ O ₂ 5%)*		B (tia γCo^{60})** ⁱ		C** (A & B)	
	(kGy)	(giờ)	M _w (kDa)	PI	M _w (kDa)	PI	M _w (kDa)	PI
	3,5	2,6	32,3	4,17	48,4	3,56	30,2	3,19
	7,5	5,6	24,3	4,01	48,1	3,59	21,1	2,33
	14	10,5	21,7	3,91	47,6	3,12	14,7	2,36
	20,1	15,1	20,7	3,42	47,1	3,01	13,6	1,98
	22,4	16,8	20,5	3,12	47,0	2,92	13,3	1,62

Bảng 1. Kết quả cắt mạch CTS-72 ở dạng trương trong nước và trong dung dịch H_2O_2 5%

 $M_{w0} = 48,7 \text{ kDa}$; $PI_0 = 4,21$; * $M\tilde{a}u$ không chiếu xạ; ** $M\tilde{a}u$ chiếu xạ (thời gian, giờ = kGy/1,33); ⁱ 1g CTS/5ml H₂O

Hình 1 cũng cho thấy sự kết hợp đồng vận tia γCo^{60} và H_2O_2 5% cho kết quả không thật sự vượt trội so với cắt mạch bằng H_2O_2 5%. Kết quả tính hiệu ứng đồng vận trên Bảng 2 cho thấy hiệu ứng đồng vận tối đa đạt được khoảng 12% ở liều xạ 14 kGy. Giá trị này thấp hơn so với hiệu ứng đồng vận cực đại thu được khi cắt

mạch chitosan có ĐĐA ~ 80% và 91% [12] với giá trị hiệu ứng đồng vận thu được tương ứng là 17% và 47%. Sự khác biệt này theo chúng tôi là do sự khác nhau về độ kết tinh của chitosan. Chitosan có ĐĐA càng thấp, độ kết tinh càng cao [17], năng lượng cần phá võ mạng tinh thể lớn nên khả năng cắt mạch càng thấp.



Hình 1. Quan hệ giữa KLPT và liều xạ đối với CTS-72 cắt mạch ở dạng trương trong nước và trong dụng dịch H_2O_2 5% (thời gian, giờ = kGy/1,33)

	$ \Im SGKLPT, \% = (M_{w0} - M_w) \times 100/M_{w0} $						
Mẫu CTS	3,5 kGy	7,5 kGy	14,0 kGy	20,1 kGy	22,4 kGy		
	(2,6 giờ)	(5,6 giờ)	(10,5 giờ)	(15,1 giờ)	(16,8 giờ)		
A (5% H ₂ O ₂)*	33,7	50,1	55,4	57,5	57,9		
B (tia γCo^{60})** ⁱ	0,6	1,2	2,3	3,3	3,5		
C (A & B)**	38,0	56,7	69,8	72,1	72,7		
Hiệu ứng đồng vận D (%)							
D = [C-(A+B)]	3,7	5,4	12,1	11,3	11,3		

Bảng 2. Hiệu ứng đồng vận cắt mạch CTS-72 bằng tia γCo^{60} và H_2O_2 5% ở dạng trương trong nước và trong dung dịch H_2O_2 5%

* Mẫu không chiếu xa; ** Mẫu chiếu xa

(thời gian, giờ = kGy/1,33); ⁱ 1 g chitosan/5 ml H₂O

Bảng 2 cũng cho thấy hiệu ứng đồng vận cắt mạch CTS-72 tương đối nhỏ ở liều xạ thấp, sau đó tăng dần đến 12% ở liều xạ 14 kGy và giảm dần khi tăng liều xạ. Hiệu ứng đồng vận ban đầu tương đối thấp có thể là do khả năng di động của gốc 'OH giữa các mạch polyme bị hạn chế ở trạng thái trương vì chitosan ban đầu có KLPT lớn – độ nhớt cao. Khi tăng liều xạ KLPT chitosan giảm dần theo đó độ nhớt giảm dẫn đến khả năng linh động của 'OH tăng lên, tương tác của gốc 'OH với chuỗi chitosan trở nên thuận lợi hơn dẫn đến hiệu ứng đồng vận tăng. Ở liều xạ cao hơn 14 kGy hiệu ứng đồng vận giảm là do nồng độ H_2O_2 giảm dần theo thời gian phản ứng.



Hình 2. Sự phụ thuộc $(1/M_w - 1/M_{w0})$ của CTS-72 cắt mạch theo liều xạ ở trạng thái trương trong nước

Hiệu suất cắt mạch bức xạ G_s được tính theo theo phương trình (2) cho các giá trị trên Bảng 3. Kết quả cho thấy hiệu suất cắt mạch bức xạ khi có H_2O_2 giảm dần theo liều xạ. Trong khi đó, hiệu suất cắt mạch bức xạ của chitosan trương nước gần như không đổi và có giá trị trung bình tính

theo các số liệu trên Bảng 3 là $0,012 \pm 0,001 \mu mol/J$. Giá trị này tính bằng phương pháp đồ thị (Hình 2) cho kết quả là $0,0116 \mu mol/J$. Như vậy, G_s khi cắt mạch CTS-72 trương trong nước thấp hơn G_s khi cắt mạch CTS-72 trương trong H₂O₂ 5% ít nhất là 74 (0,871/0,012) lần.

Bảng 3. Hiệu suất cắt mạch bức xạ CTS-72 ở dạng trương trong nước và trong dung dịch $H_2O_2 5\%$

Liều xạ (kGy)	3,5	7,5	14,0	20,1	22,4
$G_{s} \gamma Co^{60 i} (\mu mol/J)$	0,012	0,013	0,012	0,012	0,011
$G_{s} \gamma Co^{60} + H_{2}O_{2} 5\% (\mu mol/J)$	1,203	1,199	1,136	0,883	0,817

^{*i*} 1 g CTS/5 ml H_2O

Hằng số tốc độ phản ứng cắt mạch tính được dựa vào hệ số góc của đường thẳng (3) trên hình 2 là $k_{72t} = 0.6 \times 10^{-5} \text{ kGy}^{-1}$. Giá trị này nhỏ hơn so với hằng số tốc độ phản ứng cắt mạch của chitosan có ĐĐA 80% ($k_{80t} = 0.88 \times 10^{-5} \text{ kGy}^{-1}$) [12]. Taşkin và cộng sự (2014) cho rằng ĐĐA càng thấp tương ứng với độ kết tinh càng cao cấu trúc càng nhỏ gọn hơn làm gia tăng sự tái kết hợp của các gốc R[•] trong chuỗi chitosan, do đó tốc độ cắt mạch thấp hơn, giá trị G_s giảm (Bảng 4) [17].

Bảng 4. Sự phụ thuộc của hiệu suất cắt mạch bức xạ và hằng số tốc độ phản ứng theo ĐĐA khi cắt mạch ở trạng thái rắn [17]

CTS-ĐĐA	78	80	89	97
G _s (µmol/J)	1,36	1,37	1,62	2,07
k (kGy ⁻¹)	2,58×10 ⁻⁷	2,59×10 ⁻⁷	2,99×10 ⁻⁷	3,75×10 ⁻⁷

Bảng 4 cũng cho thấy hằng số tốc độ phản ứng ở trạng thái rắn theo công bố của Taşkin và cộng sự tương đối thấp hơn so với giá trị mà chúng tôi nhận được khi cắt mạch ở trạng thái trương. Nguyên nhân có thể là do sự khác nhau về suất liều bức xạ, KLPT và hàm lượng nước liên kết với chitosan ban đầu sử dụng. Nhìn chung hằng số tốc độ phản ứng cắt mạch bức xạ phụ thuộc khá phức tạp vào KLPT, ĐĐA và điều kiện cắt mạch chitosan như: dạng dung dịch, dạng rắn, hay dạng trương... Nghĩa là hàm lượng nước liên kết với chitosan cũng ảnh hưởng đáng kể đến tốc độ và hiệu suất cắt mạch. Vì vậy, yếu tố này nên được quan tâm nghiên cứu trong thời gian tới.

Sự thay đổi độ phân tán PI (PI=

 M_w/M_n) được thể hiện trên Hình 3. Kết quả cho thấy PI có xu hướng giảm dần khi tăng liều xạ hay thời gian cắt mạch. Sự kết hợp đồng vận của tia γCo^{60} và H_2O_2 cắt mạch cho phân bố KLPT của chitosan đồng đều hơn. PI của chitosan KLPT thấp đạt được < 2 ở liều xạ lớn hơn 20 kGy. Hình 3 cũng cho thấy cắt mạch bằng tia γCo^{60} cho chitosan có độ phân tán thấp hơn so với cắt mạch bằng H_2O_2 5%. Nguyên nhân có thể là do tác dụng của tia γCo^{60} lên chitosan đồng đều hơn ở các vị trí của mẫu so với H_2O_2 5% ở trạng thái trương, vì vậy cắt mạch bằng tia γCo^{60} cho độ phân tán KLPT của chitosan tương đối thấp hơn.



Hình **3.** Giá trị PI của sản phẩm cắt mạch CTS-72 ở dạng trương theo liều xạ và thời gian (thời gian, giờ = kGy/1,33)

Sự thay đổi các nhóm chức trong cấu tạo của sản phẩm cắt mạch CTS-72 so với CTS-72 ban đầu được phân tích bằng phổ FT-IR thể hiện trên hình 4. Dễ dàng nhận thấy sản phẩm cắt mạch CTS-72 có cấu trúc phổ IR hầu như không thay đổi so với CTS-72 ban đầu. Kết quả tính ĐĐA theo phương trình (2) dựa vào cường độ pic 1320 và 1420 cm⁻¹ cho kết quả ở bảng 5. CTS-72 cắt mạch – KLPT thấp ở liều xạ 20 kGy có ĐĐA giảm so với CTS-72 ban đầu

khoảng 12%. Độ suy giảm ĐĐA tương đối thấp hơn so với khi cắt mạch chitosan có ĐĐA 80% [12]. Nguyên nhân theo chúng tôi là do chitosan có ĐĐA thấp bền hơn so với chitosan có ĐĐA cao. Khi cắt mạch chitosan có ĐĐA thấp, mức độ suy giảm KLPT ít hơn nên sự đề amin hóa kèm theo cũng ít hơn, vì vậy độ suy giảm ĐĐA của CTS-72 bé hơn so với khi cắt mạch chitosan có ĐĐA 80%.

nee neu nu								
Liều xạ, kGy	0	7,5	14,0	20,1	22,4			
ĐĐA, %	72 ± 0,3	$70,5 \pm 0,3$	66,1 ± 0,2	$63,2 \pm 0,5$	$63,3 \pm 0,3$			

Bảng 5. DDA của sản phẩm cắt mạch CTS-70 ở dạng trương trong dung dịch $H_2O_2 5\%$ theo liều xạ



Hình **4.** Phổ FT-IR của CTS-72 ban đầu (a) và sản phẩm cắt mạch CTS ở dạng trương trong $H_2O_2 5\%$ tại các liều xạ 7,5 kGy (b); 14,0 kGy (c); 20,1 kGy (d) và 22,4 kGy (e)

Hình 5 mô tả CTS-72 ban đầu và sản phẩm cắt mạch bằng hiệu ứng đồng vận bức xạ γCo^{60} và H₂O₂ 5%. Hình ảnh cho thấy chitosan cắt mạch có màu vàng đậm hơn so với CTS-72 ban đầu. Nguyên nhân

sự thay đổi màu của chitosan cắt mạch là do sự hình thành cấu trúc vòng glucopyranose chưa bão hòa chứa nhóm cacbonyl xảy ra sau quá trình cắt mạch [13].



Hình 5. CTS-72 ban đầu - 47,8 kDa (a); CTS-72 KLPT thấp - 13,3 kDa (b)

4. KẾT LUẬN

Chitosan KLPT thấp khoảng 13 kDa đã được chế tạo hiệu quả bằng tác dụng đồng vận tia γ Co⁶⁰ và H₂O₂ 5% từ CTS-72 ở liều xạ khoảng 22 kGy. Chitosan cắt mạch có cấu trúc phổ IR hầu như không thay đổi so với CTS-72 ban đầu. Hiệu ứng đồng vận cắt mạch CTS-72 cực đại đạt được tương đối thấp, khoảng 12%. Tác nhân H₂O₂ 5% cắt mạch khá hiệu quả CTS-72, độ suy giảm KLPT của CTS-72 không

đáng kể khi cắt mạch bằng tia γCo^{60} . Cắt mạch đồng vận γCo^{60} và H_2O_2 5% đối với CTS-72 ở trạng thái trương cho hiệu quả không thật sự vượt trội so với cắt mạch bằng H_2O_2 5% về mức độ suy giảm khối lượng phân tử. Tuy nhiên, phương pháp cắt mạch đồng vận có ưu điểm là cho sản phẩm polyme cắt mạch có khối lượng phân tử đồng nhất hơn so với cắt mạch bằng H_2O_2 .

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- 1. Qin C., Li H., Xiao Q., Liu Y., Zhu J., Du Y. (2006), "Water-solubility of chitosan and its antimicrobial activity", *Carbohydrate Polymers* 63, pp. 367-374.
- 2. Feng T., Du Y., Li J., Hu Y., Kennedy F.J. (2008), "Enhancement of antioxidant activity of chitosan by irradiation", *Carbohydrate Polymers* 73, pp. 126-132.
- 3. Qin C.D., Du Y.M., Xiao L. (2002), "Enzymatic preparation of water soluble chitosan and their antitumor activity", *International Journal of Biological Marcomolecules* 31, pp. 111-117.
- 4. Cabrera J.C., Cutsem P.V. (2005), "Preparation of chitooligosaccharides with degree of polymerization than 6 by acid or enzymatic degradation of chitosan", *Biochemical Engineering Journal* 25, pp. 165-172.

- El Sawy N.M., El Rehim H.A.A., Elbarbary A.M., Hegazy E.A. (2010), "Radiation – induced degradation of chitosan for possible use as a growth promoter in agricultural purposes", *Carbohydrate Polymers* 79, pp. 555-562.
- 6. Li K., Xing R., Liu S., Qin Y., Meng X., Li P. (2012), "Microwave-assisted degradation of chitosan for a possible use in inhibiting crop pathogenic fungi", *International Journal of Biological Marcomolecules* 51, pp. 767-773.
- Nguyễn Quốc Hiến, Lê Hải, Lê Quang Luân, Trương Thị Hạnh, Phạm Thị Lệ Hà (2000), "Nghiên cứu chế tạo oligochitosan bằng kỹ thuật bức xạ", *Tạp chí Hóa học*, 38(2), tr. 22-24.
- 8. Qin C.Q., Du Y.M., Xiao L. (2002), "Effect of hydrogen peroxide treatment on the molecular weight and structure of chitosan", *Polymer Degradation and Stability* 76, pp. 211-218.
- Tahtat D., Mahlous M., Benamer S., Khodja A.N., Youcef S.L. (2012), "Effect of molecular weight on radiation chemical degradation yield of chain scission of γirradiated chitosan in solid state and in aqueous solution", *Radiation Physics and Chemistry* 81, pp. 659-665.
- 10. Haji-Saeid M., Safrany A., Sampa M.H.O., Ramamoothy N. (2010), "Radiation processing of natural polymers: the IAEA contribution", *Radiation Physics and Chemistry* 79, pp. 255-260.
- 11. Nguyen Ngoc Duy, Dang Van Phu, Nguyen Tue Anh, Nguyen Quoc Hien (2011), "Synergistic degradation to prepare oligochitosan by γ – irradiation of chitosan solution in the presence of hydrogen peroxide", *Radiation Physics and Chemistry* 80, pp. 848-853.
- 12. Đặng Xuân Dự, Nguyễn Thị Thu Hương, Võ Quang Mai, Trần Thái Hòa, Nguyễn Quốc Hiến (2013), "Nghiên cứu hiệu ứng đồng vận tia γ/H₂O₂ cắt mạch chitosan ở dạng trương trong nước", Tạp chí Hóa học, 51(3AB), tr. 169 – 172.
- 13. Dang Xuan Du, Bui Phuoc Phuc, Tran Thi Thuy, Le Anh Quoc, Dang Van Phu, Nguyen Quoc Hien (2013), Study on gamma-irradiation degradation of chitosan swollen in H₂O₂ solution and its antimicrobial activity for E.coli, Nuclear Science and Technology, Vol. 3, pp. 33-39.
- 14. Knaul J.Z., Kasaai M.R., Bui V.T., Creber K.A.M. (1998), "Characterization of deacetylated chitosan and chitosan moleculer weight review", *Canadian Journal of Chemistry* 76, pp. 1699-1706.
- Brugnerotto J., Lizardi J., Goycoolea F.M., Argüelles Monal W., Desbrières J., Rinaudo M. (2001), "An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization", *Polymer* 42, pp. 3569-3580.

- 16. Morris G.A., Castile J., Smith A., Adams G.G., Harding S.E. (2009), "The kinetics of chitosan depolymerisation at different temperatures", *Polymer Degradation and Stability* 94, pp. 1344-1348.
- 17. Taş kin P, Canisağ H, Şen M. (2014), "The effect of degree of deactylation on the radiation induced degradation of chitosan", *Radiation Physics and Chemistry* 94, pp. 236-239.

* Ngày nhận bài: 12/7/2014. Biên tập xong: 5/1/2015. Duyệt đăng: 10/1/2015.