

Nghiên cứu chế tạo nano selen ổn định trong β -glucan tan nước bằng phương pháp chiếu xạ gamma Co-60

Nguyễn Thị Dung^{1,2}, Trần Đức Trọng¹, Nguyễn Thanh Vũ¹, Nguyễn Trọng Nghĩa¹, Lê Quang Luân^{1*}

¹Trung tâm Công nghệ Sinh học TP Hồ Chí Minh

²Khoa Khoa học Sinh học, Trường Đại học Nông Lâm TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 21/7/2021; ngày chuyển phân biên 26/7/2021; ngày nhận phân biên 27/8/2021; ngày chấp nhận đăng 31/8/2021

Tóm tắt:

Dung dịch keo nano selen (SeNPs) ổn định trong β -glucan tan nước có kích thước hạt 64,9-110,1 nm đã được chế tạo thành công bằng phương pháp chiếu xạ tia gamma (Co-60). Liều chuyển hóa bão hòa của dung dịch Se^{4+} ở các nồng độ 40, 60, 80, 100 và 120 ppm được xác định lần lượt là 4, 6, 8, 10 và 12 kGy. Đặc trưng cấu trúc và kích thước hạt của chế phẩm sau khi chế tạo được xác định bằng phổ hồng ngoại (FTIR) và tán xạ ánh sáng động (DLS). Kết quả đạt được cho thấy, khi tăng nồng độ β -glucan từ 1 lên 4% hoặc độ pH trong mẫu chiếu xạ từ 5 lên 10 đã làm thay đổi không nhiều về kích thước hạt nhưng có ảnh hưởng mạnh đến sự phân bố kích thước hạt trong sản phẩm. Kích thước hạt của chế phẩm hầu như không gia tăng sau 60 ngày bảo quản ở 0 và 4°C nhưng có tăng nhẹ sau 30 ngày lưu giữ ở nhiệt độ phòng. Thêm vào đó, chế phẩm SeNPs/ β -glucan chế tạo được có hoạt tính kháng oxy hóa cao hơn nhiều so với vitamin C ở cùng nồng độ và hoạt tính này có xu hướng gia tăng theo thời gian phản ứng. Chế phẩm SeNPs/ β -glucan có kích thước hạt càng nhỏ thì khả năng kháng oxy hóa càng cao. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy, chế phẩm SeNPs/ β -glucan chế tạo bằng phương pháp chiếu xạ rất có triển vọng ứng dụng trong lĩnh vực mỹ phẩm và thực phẩm bảo vệ sức khỏe.

Từ khóa: kháng oxy hóa, nano selen, tia gamma, β -glucan tan trong nước.

Chỉ số phân loại: 2.9

Đặt vấn đề

Selen là nguyên tố vi lượng quan trọng, rất cần thiết cho người và động vật. Nó có ảnh hưởng lớn đến các hoạt động sinh học như các hoạt tính chống oxy hóa, chống ung thư, kháng vi rút, vi khuẩn, đặc biệt là hoạt tính tăng cường miễn dịch. Selen có mặt trong cơ thể tuy với hàm lượng rất thấp nhưng lại đóng vai trò vô cùng quan trọng đối với sức khỏe. Sự thiếu hụt selen có thể dẫn đến một số bệnh nghiêm trọng như ung thư, tim mạch và rối loạn hoặc ức chế miễn dịch. Việc bổ sung selen với liều thấp có thể làm gia tăng hoặc phục hồi các chức năng miễn dịch [1, 2]. Nhiều nghiên cứu đã chứng minh rằng, nano selen (SeNPs) có độc tính rất thấp, trong khi hoạt tính sinh học cao hơn so với các dạng vô cơ và hữu cơ khác [3, 4].

Hiện nay hầu hết các nghiên cứu để tạo sản phẩm nano selen chủ yếu áp dụng các phương pháp truyền thống với các tác nhân vật lý (sử dụng nhiệt độ, vi sóng, áp suất...) [5-7], hóa học (sử dụng hóa chất) [8, 9], hoặc sinh học (sử dụng dịch chiết thực vật, vi sinh vật...) [10, 11], nên kích thước hạt tạo thành trong sản phẩm thường lớn, nồng độ, độ đồng đều và độ tinh khiết của sản phẩm lại không cao, đồng thời vẫn còn tồn dư các chất khử trong sản phẩm. Trong khi đó chế tạo nano selen bằng phương pháp chiếu xạ được cho là có nhiều ưu điểm, như độ khử đồng đều nên tạo sản phẩm có độ đồng nhất cao, không sử dụng chất khử nên độ tinh khiết cao, dễ dàng điều chỉnh kích thước hạt và nồng độ sản phẩm, vì thế có thể tạo sản phẩm ổn định như mong muốn, dễ triển khai ở quy mô lớn [12]. Thêm vào đó, β -glucan là một nhóm polysaccharide

phổ biến trong nhiều loài vi sinh vật và thực vật, đã và đang được quan tâm do có nhiều hoạt tính sinh học quý như: chống oxy hóa, hỗ trợ tăng cường chức năng miễn dịch, ức chế tế bào ung thư, kháng viêm, bảo vệ gan và giảm cholesterol. Mặc dù đã có một số công trình nghiên cứu chế tạo nano selen trong và ngoài nước sử dụng chitosan, oligochitosan, dextran, carboxymethyl cellulose... làm chất ổn định [8, 12, 13], nhưng hầu như chưa có công trình nào công bố về việc sử dụng β -glucan làm chất ổn định trong chế tạo nano selen, đặc biệt chế tạo bằng phương pháp bức xạ. Chính vì vậy, việc sử dụng β -glucan tan nước làm chất ổn định trong chế phẩm nano selen hứa hẹn nhiều triển vọng ứng dụng, vì sản phẩm sẽ có hiệu ứng kết hợp giữa nano selen và polysaccharide quý này trong hướng ứng dụng chống oxy hóa và miễn dịch, từ đó định hướng làm nguyên liệu trong sản xuất thực phẩm bảo vệ sức khỏe.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Vật liệu

β -glucan tan trong nước tách chiết từ thành tế bào nấm men theo quy trình được công bố của Long và cs (2019) [14] do Trung tâm Công nghệ Sinh học TP Hồ Chí Minh cung cấp. Selenium dioxide; 2,2'-azinobis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) (ABTS); $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$... là sản phẩm tinh khiết của hãng Scharlau (Đức).

Phương pháp

Chế tạo SeNPs/ β -glucan bằng phương pháp chiếu xạ: dung dịch $\text{Se}^{4+}/2\%$ β -glucan với các nồng độ Se^{4+} lần lượt là 40, 60, 80,

*Tác giả liên hệ: Email: lequangluan@gmail.com

Study on preparation of selenium nanoparticles stabilised in water-soluble β -glucan by gamma Co-60 irradiation

Thi Dung Nguyen^{1,2}, Duc Trong Tran¹,
Thanh Vu Nguyen¹, Trong Nghia Nguyen¹, Quang Luan Le^{1*}

¹Biotechnology Center of Ho Chi Minh city

²Faculty of Biological Science, Nong Lam University

Received 21 July 2021; accepted 31 August 2021

Abstract:

The colloidal solutions of selenium nanoparticles (SeNPs) stabilised in water-soluble β -glucan were successfully prepared by the gamma ray (Co-60) irradiation method. The saturation dose for complete reduction of solutions contained 40, 60, 80, 100, and 120 ppm Se^{4+} were determined at 4, 6, 8, 10, and 12 kGy, respectively. The structural characteristic and particle size were analysed by Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR) and Dynamic light scattering (DLS). The obtained results showed that the increase of β -glucan concentration from 1 to 4% or pH of sample from 5 to 10 caused a slight change of particle size but strongly affected the particle size distribution in the product. The particle size of the product was almost unchanged after 60 days stored at 0 and 4°C conditions, but a slight increase was observed in the sample stored at room temperature after 30 days. In addition, the antioxidant activity of SeNPs/ β -glucan was much higher than that of vitamin C at the same tested concentration and this activity was increased by the increase of reaction time. The smaller particles size in the product displayed the higher antioxidant activity. These results indicated that SeNPs/ β -glucan prepared by irradiation method is a very promising product for application in the fields of cosmetic and functional food.

Keywords: antioxidant, gamma ray, selenium nanoparticle, water-soluble β -glucan.

Classification number: 2.9

100 và 120 ppm được chiếu xạ trên nguồn gamma Co-60 (GC-5000, BRIT, Ấn Độ) với liều xạ 2-14 kGy ở suất liều 10 kGy/giờ để chế tạo SeNPs/ β -glucan.

Xác định liều chiếu xạ chuyển hóa bão hòa: liều xạ chuyển hóa bão hòa là liều chiếu xạ mà tại đó toàn bộ Se^{4+} bị khử thành Se^0 được xác định trên cơ sở phân tích hàm lượng ion Se^{4+} còn lại trong dung dịch sau khi chiếu xạ theo phương pháp của Mathew và Nayarana (2006) [15].

Khảo sát ảnh hưởng nồng độ Se^{4+} : dung dịch Se^{4+} / β -glucan với các nồng độ Se^{4+} lần lượt là 40, 60, 80, 100 và 120 ppm được ổn định trong dung dịch β -glucan tan nước 2% (w/v) được tạo ra bằng cách phối trộn 2 dung dịch stock Se^{4+} 800 ppm và β -glucan tan

nước 10% theo tỷ lệ phù hợp. Chiếu xạ các dung dịch này với các liều xạ chuyển hóa bão hòa để chế tạo SeNPs/ β -glucan.

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ chất ổn định: mẫu Se^{4+} / β -glucan với nồng độ Se^{4+} là 80 ppm ổn định trong 1, 2, 3 và 4% β -glucan được chiếu xạ liều 8 kGy.

Nghiên cứu ảnh hưởng của pH: dung dịch Se^{4+} / β -glucan với nồng độ Se^{4+} là 80 ppm được ổn định trong dung dịch β -glucan có nồng độ là 2% (w/v) ở điều kiện pH là 5, 6, 7, 8 và 9 và chiếu xạ ở 8 kGy.

Khảo sát độ ổn định chế phẩm theo thời gian bảo quản: mẫu SeNPs/ β -glucan sau khi chiếu xạ được lưu trữ ở các điều kiện 0, 4 và 25°C (nhiệt độ phòng). Kích thước hạt SeNPs của dung dịch SeNPs/ β -glucan được xác định sau 30 và 60 ngày lưu trữ.

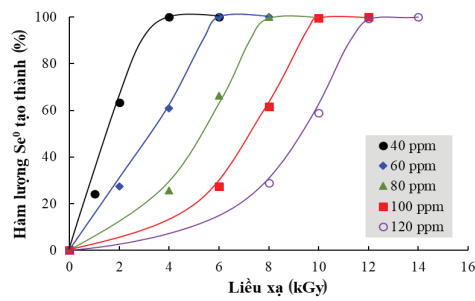
Xác định đặc trưng của sản phẩm: phổ hồng ngoại (FTIR) của mẫu SeNPs/ β -glucan được xác định trên máy FTIR-4700 (Jasco, Nhật Bản) trong khoảng số sóng 4000-500 cm^{-1} ở dạng viên nén với tỷ lệ 3 mg mẫu/100 mg KBr. Kích thước và phân bố kích thước của hạt SeNPs trong mẫu được xác định bằng phương pháp tán xạ ánh sáng động (DLS) trên máy Zetasizer Nano ZSP (model ZEN5600, Malvern, Anh) ở 25°C sử dụng nguồn laser 632,8 nm với chỉ số khúc xạ là 1,590 và hệ số hấp thụ 0,01.

Xác định hoạt tính kháng oxy hóa: hoạt tính kháng oxy hóa dựa vào khả năng bắt gốc ABTS^+ của SeNPs/ β -glucan theo phương pháp của Chen và cs (2007) [16] sử dụng mẫu blank là nước cất và mẫu đối chứng là β -glucan tan nước 2%. Hoạt tính bắt gốc tự do được tính theo công thức: $H(\%) = (1 - A/A_0) \times 100$. Trong đó: A và A_0 lần lượt là độ hấp thụ của mẫu thử và mẫu đối chứng ở bước sóng 734 nm.

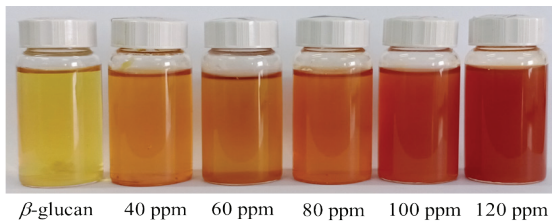
Kết quả và bàn luận

Ảnh hưởng của nồng độ Se^{4+} đến kích thước hạt SeNPs

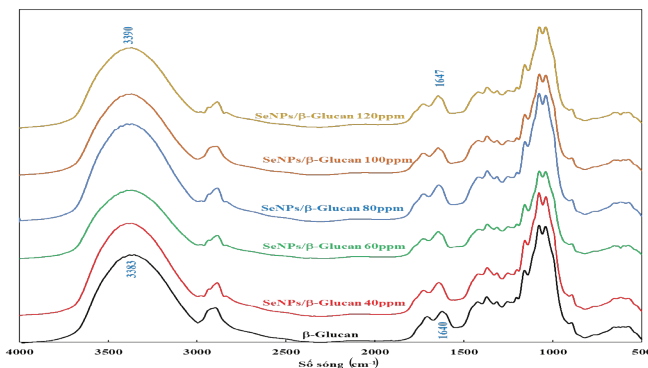
Chiếu xạ là phương pháp hữu hiệu để khử các ion kim loại như bạc (Ag^+), đồng (Cu^{2+}), vàng (Au^{3+}) trở về dạng nano kim loại (Ag^0 , Cu^0 , Au^0), trong đó e-aq, H^{\cdot} và OH^{\cdot} sinh ra trong quá trình chiếu xạ sẽ khử Se^{4+} thành Se^0 [12, 16]. Remita và cs (2005) [17] cho rằng, liều xạ tối thiểu để khử 1 mM kim loại hoá trị I từ dạng ion về dạng bão hòa điện tích là ~1,67 kGy, tuy nhiên giá trị này có thể tăng lên khi trong dung dịch phản ứng có chứa các hợp chất có khả năng phản ứng với gốc tự do e-aq, H^{\cdot} và OH^{\cdot} như linoleic acid, chitosan... Cho đến nay có rất ít nghiên cứu ứng dụng bức xạ để chế tạo SeNPs được công bố, đặc biệt là chế tạo SeNPs ổn định trong β -glucan hầu như chưa được nghiên cứu. Nghiên cứu này sử dụng β -glucan tan trong nước làm chất ổn định. Kết quả xác định liều xạ bão hòa và màu sắc của sản phẩm được thể hiện ở hình 1 và 2. Kết quả từ hình 1 cho thấy, liều chuyển hóa bão hòa (là liều chiếu xạ mà tại đó toàn bộ Se^{4+} được khử thành Se^0) của các dung dịch Se^{4+} ở các nồng độ 40, 60, 80, 100 và 120 ppm lần lượt là 4, 6, 8, 10 và 12 kGy, màu sắc của dung dịch SeNPs/ β -glucan chuyển dần từ cam sang đỏ cam khi nồng độ SeNPs tăng từ 40 lên 120 ppm (hình 2). Kết quả này khá phù hợp với kết quả nghiên cứu đã công bố của Remita và cs (2005) [17], Nghan và cs (2018) [18] cũng như của Hien và cs (2018) [12].



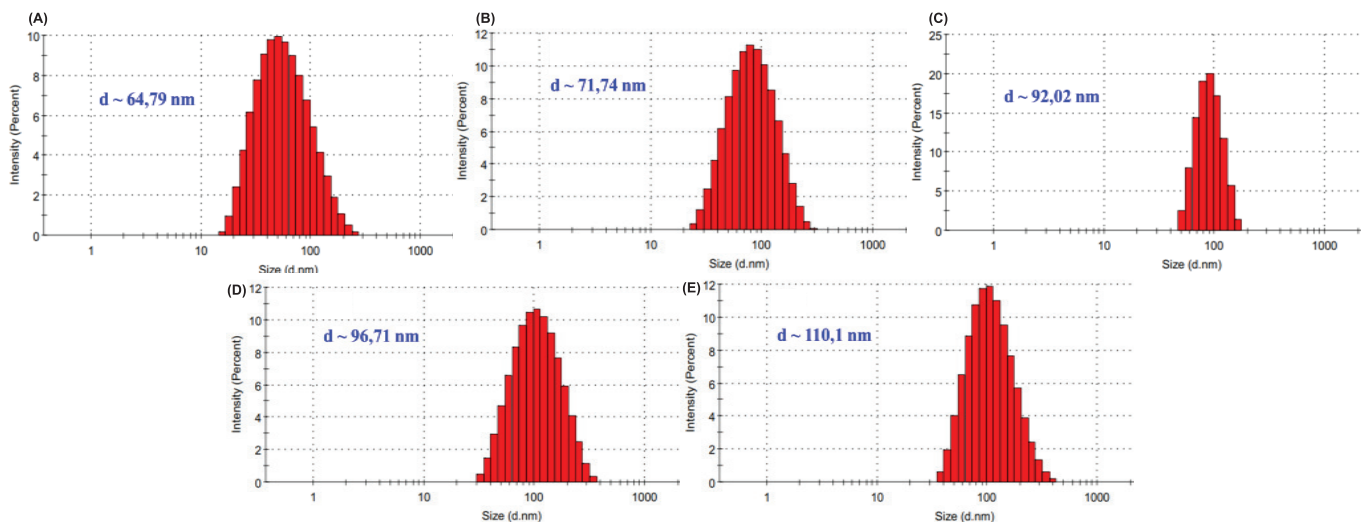
Hình 1. Liều chuyển hóa bão hòa của mẫu có nồng độ Se⁴⁺ ban đầu khác nhau.



Hình 2. Mẫu SeNPs/β-glucan có nồng độ Se⁴⁺ ban đầu khác nhau sau khi chiếu xạ.



Hình 3. Phổ FTIR của mẫu SeNPs/β-glucan có nồng độ Se⁴⁺ ban đầu khác nhau.



Hình 4. Kích thước hạt của mẫu SeNPs/β-glucan chế tạo ở các nồng độ Se⁴⁺ ban đầu là 40 (A), 60 (B), 80 (C), 100 (D) và 120 ppm (E).

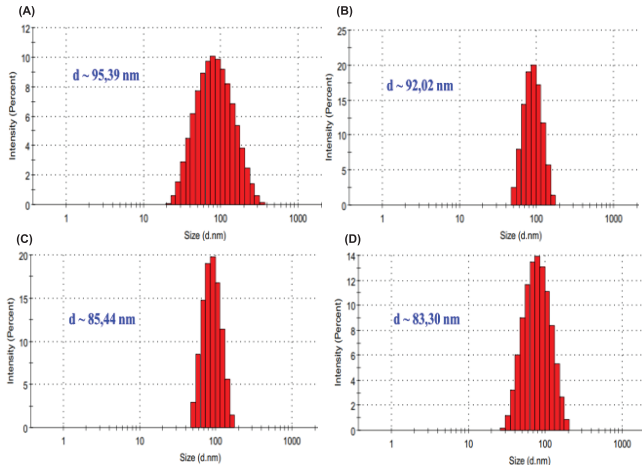
Đặc trưng của chế phẩm SeNPs/β-glucan chế tạo bằng phương pháp chiếu xạ

Các đặc trưng của chế phẩm SeNPs/β-glucan ở các nồng độ 40-120 ppm cũng được phân tích trên cơ sở phổ FTIR như ở hình 3. Kết quả từ hình 3 cho thấy, phổ FTIR của các mẫu SeNPs/β-glucan có hiện tượng dịch chuyển đỉnh hấp thụ của liên kết (-OH) tại số sóng 3383 cm⁻¹ của dung dịch β-glucan đối chứng sang số sóng cao hơn là 3390 cm⁻¹ và đỉnh hấp thụ đặc trưng cho liên kết (-COO) tại vị trí 1640 cm⁻¹ của dung dịch β-glucan đối chứng sang số sóng 1647 cm⁻¹ trong mẫu SeNPs/β-glucan. Điều này cho thấy SeNPs tạo thành các liên kết tĩnh điện của các hạt SeNPs với các phân tử của chất ổn định β-glucan qua các nhóm (-OH) và (-COO). Kết quả nghiên cứu này khá tương đồng với các công bố của Menazea và cs (2020) [19] và Hien và cs (2018) [12] khi cho rằng, SeNPs sau khi được tạo thành dễ dàng tạo liên kết hydro với các phân tử polysaccharide như dextran, chitosan, carboxymethyl chitosan và được ổn định trong mạng lưới của chúng.

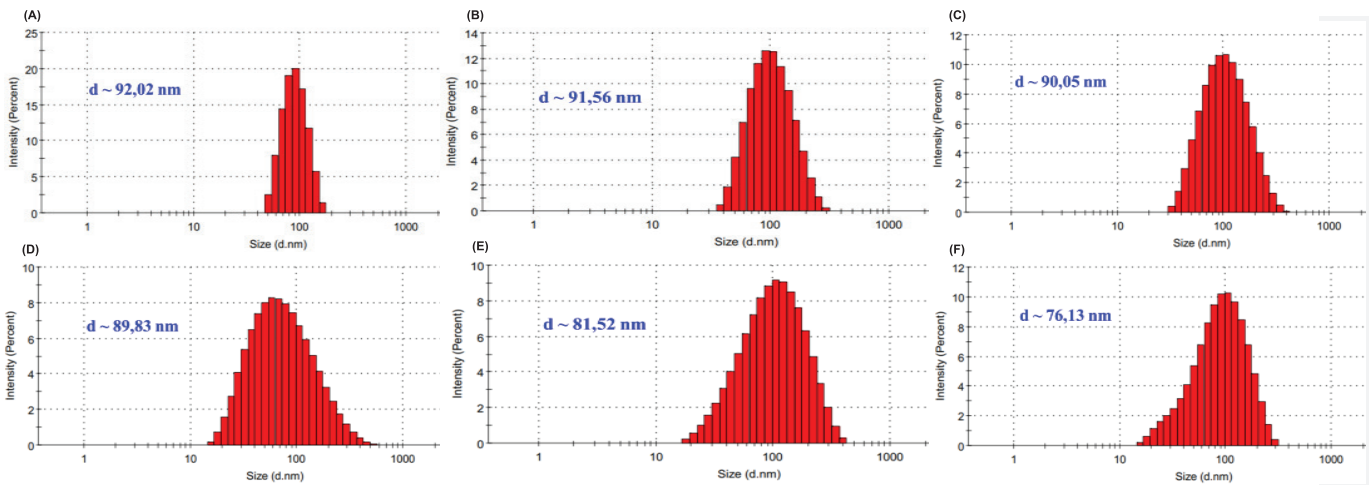
Bức xạ là một phương pháp được cho là có ưu thế trong việc chế tạo các chế phẩm nano có kích thước hạt nhỏ và đồng đều hơn các phương pháp hóa học và sinh học [12]. Thông thường, kích thước hạt nano trong trong mẫu sau khi chế tạo tăng tỷ lệ thuận với nồng độ muối ban đầu. Trong nghiên cứu này, phương pháp DLS được sử dụng để xác định kích thước hạt của các mẫu SeNPs có nồng độ khác nhau và kết quả được trình bày ở hình 4. Kết quả từ hình 4 cho thấy, kích thước hạt SeNPs tăng dần khi tăng dần nồng độ Se⁴⁺ trong mẫu, cụ thể ở nồng độ Se⁴⁺ ban đầu là 40 ppm, kích thước hạt SeNPs trung bình là 64,79 nm. Tuy nhiên, khi gia tăng nồng độ Se⁴⁺ trong mẫu lên 60, 80, 100 và 120 ppm thì kích thước trung bình hạt SeNPs cũng tăng lên tương ứng là 71,74, 92,02, 96,71 và 110,1 nm. Trong đó, mẫu có nồng độ Se⁴⁺ ban đầu là 80 ppm thì phân bố kích thước hạt hẹp hơn và tập trung chủ yếu trong khoảng 80-100 nm. Kết quả này tương đối phù hợp với công bố của Jia và cs (2015) [20] khi cho rằng, các hạt SeNPs được tạo thành ở dung dịch có nồng độ Se⁴⁺ ban đầu cao có xu hướng kết cụm nhiều hơn dẫn đến kích thước hạt trung bình sẽ lớn hơn so với các hạt SeNPs ở dung dịch có nồng độ Se⁴⁺ ban đầu thấp.

Ảnh hưởng của nồng độ β -glucan đến kích thước hạt SeNPs/ β -glucan

Nồng độ chất ổn định có ảnh hưởng rất nhiều đến kích thước hạt của hệ keo nano và thông thường khi tăng nồng độ chất ổn định thì sẽ có tác dụng làm giảm kích thước hạt. Kết quả xác định ảnh hưởng của nồng độ chất ổn định đến kích thước hạt của mẫu SeNPs được trình bày trong hình 5. Có thể thấy, mẫu SeNPs ổn định trong 1% β -glucan có kích thước hạt trung bình là 95,39 nm và có phân bố rộng trong khoảng 20-300 nm. Các hạt phân bố tập trung ở khoảng 80-150 nm. Trong khi các mẫu SeNPs ổn định trong 2 và 3% β -glucan có kích thước hạt trung bình tương ứng là 92,02 và 85,44 nm, tập trung ở khoảng phân bố hẹp 50-190 nm. Khi tiếp tục tăng nồng độ β -glucan lên 4% thì kích thước trung bình của hạt trong mẫu SeNPs giảm nhanh xuống còn 83,02 nm nhưng phân bố lại rộng hơn (30-200 nm). Như vậy kích thước trung bình của hạt SeNPs giảm dần khi gia tăng nồng độ chất ổn định β -glucan trong mẫu. Điều này có lẽ là do khi



Hình 5. Kích thước hạt SeNPs trong mẫu SeNPs/ β -glucan ở các nồng độ chất ổn định β -glucan khác nhau. A, B, C, D: mẫu có nồng độ β -glucan lần lượt là 1, 2, 3 và 4%.



Hình 6. Kích thước hạt SeNPs trong chế phẩm SeNPs/ β -glucan ở các pH khác nhau. A, B, C, D, E, F: mẫu có độ pH tương ứng là 5, 6, 7, 8, 9, 10.

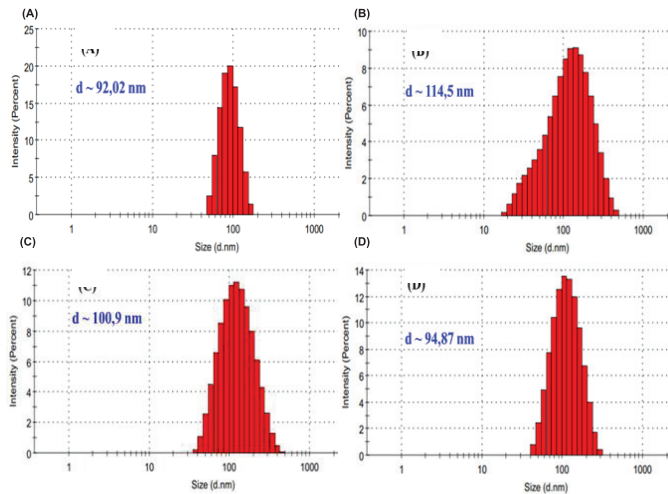
tăng nồng độ β -glucan làm tăng mật độ mạng lưới bao bọc SeNPs, làm SeNPs khó kết cụm lại với nhau, dẫn đến kích thước hạt SeNPs giảm dần. Kết quả này khá tương đồng với các kết quả đã công bố của Duy và cs (2021) [13] khi chế tạo SeNPs/oligochitosan, sự hình thành liên kết Se-O giữa SeNPs và oligochitosan làm ổn định SeNPs trong mạng lưới oligochitosan.

Ảnh hưởng của pH đến kích thước hạt SeNPs/ β -glucan

Sự thay đổi của kích thước hạt trong mẫu SeNPs/ β -glucan chế tạo ở các điều kiện pH khác nhau trong nghiên cứu này được trình bày trên hình 6. Có thể dễ dàng nhận thấy rằng kích thước trung bình của hạt nano phụ thuộc khá nhiều vào độ pH của mẫu và có xu hướng giảm khi pH tăng từ 5 lên 7 và sau đó giảm mạnh hơn khi pH tăng lên 9 và 10. Cụ thể, kích thước hạt SeNPs lần lượt là 92,02, 91,56, 90,05, 89,83, 81,52 và 76,13 nm, tương ứng với các khoảng pH của mẫu là 5, 6, 7, 8, 9 và 10. Tuy nhiên, khi tăng dần pH của dung dịch keo SeNPs/ β -glucan, phân bố kích thước hạt trong mẫu SeNPs có xu hướng rộng hơn và pH ~5,0 có độ phân bố hẹp và tập trung nhất. Nguyên nhân có thể là do sự gia tăng độ trương nở của phân tử β -glucan trong dung dịch có pH cao hơn, dẫn đến cấu trúc mạng của chất ổn định bị lỏng lẻo. Trong công bố của Jia và cs (2015) [20] cũng cho thấy rằng, β -glucan tách chiết từ quả thể nấm hương (*Lentinus edodes*) có vai trò quan trọng đối với sự ổn định và phân tán của SeNPs trong dung dịch.

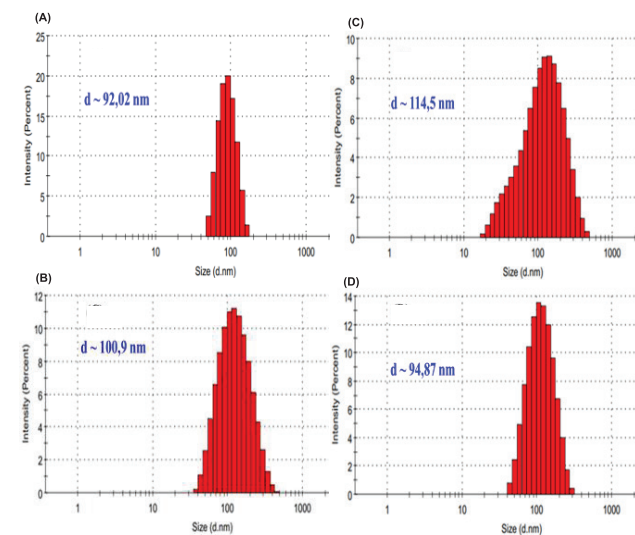
Độ ổn định của SeNPs/ β -glucan sau khi chế tạo

Độ ổn định của keo SeNPs/ β -glucan được khảo sát trong vòng 2 tháng ở điều kiện nhiệt độ khác nhau được trình bày ở hình 7 và 8. Kết quả hình 7 cho thấy, sau 30 ngày thì các mẫu SeNPs/ β -glucan bảo quản ở nhiệt độ 25 và 4°C có sự gia tăng kích thước hạt. Cụ thể, kích thước hạt của mẫu bảo quản ở 25°C là 114,5 nm (tăng 22,48 nm) và kích thước hạt của mẫu bảo quản ở 4°C là 100,9 nm (tăng 8,88 nm). Tuy nhiên, khi bảo quản mẫu ở 0°C thì sau 30 ngày có kích thước hạt hầu như không thay đổi và độ phân bố kích thước hạt thay đổi rất ít so với mẫu SeNPs/ β -glucan sau khi chế tạo.



Hình 7. Kích thước hạt SeNPs trong chế phẩm sau 30 ngày bảo quản ở điều kiện 25°C (B), 4°C (C) và 0°C (D) so với kích thước hạt SeNPs sau khi chế tạo (A).

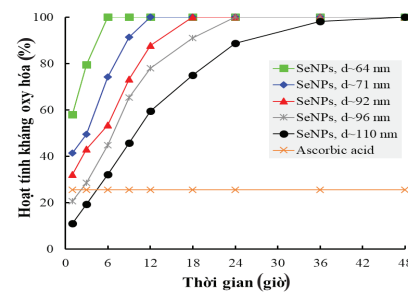
Kết quả phân tích kích thước hạt SeNPs của chế phẩm sau 60 ngày bảo quản ở các điều kiện khác nhau (hình 8) cũng cho thấy kích thước hạt của mẫu SeNPs/ β -glucan bảo quản ở nhiệt độ 25 và 4°C sau 60 ngày lần lượt là 132,3 nm (tăng 40,28 nm) và 106,3 nm (tăng 14,28 nm). Đối với mẫu bảo quản ở 0°C thì sau 60 ngày kích thước hạt là 97,15 nm và chỉ tăng 5,13 nm so với SeNPs/ β -glucan ban đầu. Tuy nhiên, độ phân bố của mẫu SeNPs/ β -glucan bảo quản ở 0°C sau 60 ngày hầu như không thay đổi. Kết quả này khá phù hợp với công bố của Duy và cs (2021) [13] khi cho rằng, kích thước SeNPs trong SeNPs/oligochitosan được bảo quản ở 27°C tăng nhanh hơn ở 4°C. Nhóm tác giả cũng thông báo rằng, SeNPs/oligochitosan trở nên không ổn định sau khi bảo quản hơn 28 ngày và chuyển sang kết tủa đen sau 42 ngày bảo quản ở 25°C.



Hình 8. Kích thước hạt SeNPs trong chế phẩm sau 60 ngày bảo quản ở điều kiện 25°C (B), 4°C (C) và 0°C (D) so với kích thước hạt SeNPs sau khi chế tạo (A).

Hoạt tính kháng oxy hóa của dung dịch keo SeNPs/ β -glucan

Phương pháp khảo sát khả năng bắt gốc tự do ABTS là một phương pháp thường được sử dụng để đánh giá hoạt tính oxy hóa. Kết quả khảo sát hoạt tính kháng oxy hóa của mẫu SeNPs/ β -glucan có kích thước hạt khác nhau được thể hiện ở hình 9. Kết quả cho thấy, hoạt tính kháng oxy hóa của chế phẩm SeNPs/ β -glucan giảm khi kích thước hạt SeNPs tăng và sản phẩm có kích thước càng nhỏ thì hoạt tính chống oxy hóa càng cao. Cụ thể, sau 1 giờ phản ứng, hoạt tính chống oxy hóa của chế phẩm SeNPs/ β -glucan ở nồng độ 10 ppm và kích thước hạt ~64,79 nm đạt 58,06% nhưng giảm xuống còn 41,36% khi kích thước hạt tăng lên 71,74 nm và giảm còn 32,11% khi kích thước hạt tăng lên 92,02 nm. Khi tiếp tục tăng kích thước hạt lên 96,71 và 110,1 nm thì hoạt tính kháng oxy hóa tiếp tục giảm tương ứng còn 20,7 và 11,13% (thấp hơn ascorbic acid ở cùng nồng độ). Khi tăng thời gian phản ứng lên 6 giờ thì hoạt tính kháng oxy hóa của mẫu SeNPs/ β -glucan có kích thước 64,79 nm đạt 100%. Trong khi đó, các mẫu có kích thước hạt 71,74, 92,03, 96,72 và 110,1 nm thì cần thời gian để phản ứng kháng oxy hóa đạt 100% lần lượt là sau 12, 18, 24 và 48 giờ. Điều này có thể giải thích được là khi ở cùng một hàm lượng nhưng kích thước hạt nano selen càng nhỏ thì hiệu ứng bề mặt cũng tăng lên, dẫn đến hoạt tính chống oxy hóa tăng. Từ những kết quả trên có thể thấy mẫu SeNPs/ β -glucan có kích thước hạt càng nhỏ thì hoạt tính chống oxy hóa càng cao. Kết quả này khá phù hợp với nghiên cứu của Hien và cs (2018) [12] khi cho SeNPs/dextran có nồng độ 25 ppm (d~74 nm) phản ứng với ABTS^{•+} trong 60 phút cho hoạt tính chống oxy hóa là 78% và đạt 100% ở nồng độ 100 ppm trong 5 phút.



Hình 9. Hoạt tính kháng oxy hóa của SeNPs/ β -glucan có kích thước hạt khác nhau.

Có thể thấy việc gia tăng hoạt tính kháng oxy hóa của chế phẩm SeNPs/ β -glucan là sự khác biệt đáng chú ý và có ý nghĩa quan trọng trong ứng dụng thực tiễn. Mặc dù vitamin C có hoạt tính kháng oxy hóa mạnh nhưng lại kém bền, rất dễ bị oxy hóa bởi các gốc tự do có mặt trong không khí. Từ những kết quả trên có thể thấy, SeNPs là hoạt chất chống oxy hóa rất tiềm năng với những ưu điểm như bền, khó bị oxy hóa, hoạt tính được duy trì lâu và ổn định. Chính vì vậy nếu bổ sung vào cơ thể theo đường uống thì hoạt chất này sẽ không bị mất hoạt tính hoàn toàn ở dạ dày. Đây là một trong

các ưu điểm của SeNPs được quan tâm, chú ý nhiều nhất và cũng được xem như là chất có hoạt tính chống oxy hóa rất hiệu quả và tiềm năng để sản xuất các sản phẩm chống oxy hóa ứng dụng trong lĩnh vực mỹ phẩm và thực phẩm chức năng.

KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công chế phẩm SeNPs ổn định trong β -glucan tan trong nước bằng phương pháp chiếu xạ Co-60 và xác định được liều chuyển hóa bão hòa của các dung dịch Se^{4+} ở các nồng độ 40, 60, 80, 100 và 120 ppm lần lượt là 4, 6, 8, 10 và 12 kGy. Kích thước hạt SeNPs giảm từ 95,39 xuống 83,3 nm khi tăng nồng độ β -glucan từ 1 lên 4% và giảm từ 92,02 xuống 76,13 nm khi tăng độ pH trong mẫu từ 5 lên 10. Kích thước hạt của chế phẩm hầu như không tăng sau 30 ngày bảo quản ở 0°C và 4°C nhưng có tăng nhẹ sau 60 ngày lưu giữ ở nhiệt độ phòng. Hoạt tính kháng oxy hóa của SeNPs/ β -glucan cao hơn nhiều so với vitamin C ở cùng nồng độ và có xu hướng tăng theo thời gian phản ứng. SeNPs/ β -glucan có kích thước hạt càng nhỏ thì khả năng kháng oxy hóa càng cao. Kết quả nghiên cứu này cho thấy, chế phẩm SeNPs/ β -glucan chế tạo bằng phương pháp chiếu xạ có tiềm năng ứng dụng rất tốt trong mỹ phẩm và thực phẩm bảo vệ sức khỏe.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm nghiên cứu xin trân trọng cảm ơn Sở KH&CN TP Hồ Chí Minh đã tài trợ kinh phí cho nghiên cứu này (Hợp đồng số 100/2019/HĐ-QPTKHCN ngày 23/12/2019).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] H.W. Tan, H.Y. Mo, A.T.Y. Lau, Y.M. Xu (2019), "Selenium species: current status and potentials in cancer prevention and therapy", *International Journal of Molecular Sciences*, **20(1)**, pp.1-26.

[2] S. Skalickova, V. Milosavljevic, K. Cihalova (2017), "Selenium nanoparticles as a nutrition supplement", *Nutrition*, **33**, pp.83-90.

[3] M.P. Rayman, D. Phil (2000), "The importance of selenium to human health", *The Lancet*, **356(9225)**, pp.233-241.

[4] S. Chhabria, K. Desai (2016), "Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology", *Chapter: Selenium Nanoparticles and Their Applications*, American Scientific Publishers, pp.1-32.

[5] J.Y. Hou, S.I. Ai, W. Shi (2011), "Preparation and characterization of nano-Se/silk fibroin colloids", *Chemical Research in Chinese Universities*, **27(1)**, pp.158-160.

[6] B. Yu, P. You, M. Song, Y. Zhou, F. Yua, W. Zheng (2016), "A facile and fast synthetic approach to create selenium nanoparticles with diverse shapes and their antioxidation ability", *New Journal of Chemistry*, **40(2)**, pp.1118-1123.

[7] M. Ahmad (2016), "Solvothothermal synthesis of selenium nano and microspheres deposited on silicon surface by microwave-assisted method", *Materials Research Express*, **3(10)**, pp.105031-105040.

[8] S.Y. Zhang, J. Zhang, H.Y. Wang, H.Y. Chen (2004), "Synthesis of selenium nanoparticles in the presence of polysaccharides", *Materials Letters*, **58(21)**, pp.2590-2594.

[9] P.K. Verma, S. Maheshwari (2018), "Preparation of silver and selenium nanoparticles and its characterization by dynamic light scattering and scanning electron microscopy", *Journal of Microscopy and Ultrastructure*, **6(4)**, pp.182-187.

[10] C. Ramamurthy, K.S. Sampath, M.S. Kumar, V. Sujatha, K. Premkumar, C. Thirunavukkarasu (2013), "Green synthesis and characterization of selenium nanoparticles and its augmented cytotoxicity with doxorubicin on cancer cells", *Bioprocess and Biosystems Engineering*, **36**, pp.1131-1139.

[11] S. Shoeibi, M. Mashreghi (2017), "Biosynthesis of selenium nanoparticles using *Enterococcus faecalis* and evaluation of their antibacterial activities", *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **39**, pp.135-139.

[12] N.Q. Hien, P.D. Tuan, D.V. Phu, L.A. Quoc, N.T. Lan, N.N. Duy, T.T. Hoa (2018), "Gamma Co-60 ray irradiation synthesis of dextran stabilized selenium nanoparticles and their antioxidant activity", *Materials Chemistry and Physics*, **205**, pp.29-34.

[13] N.N. Duy, D.V. Phu, L.A. Quoc, N.K.T. Lan, N.Q. Hien, T.T.T. Ngan, L.B.T. Ha, P.D. Tuan, B.M. Ha (2021), "Preparation and effect of selenium nanoparticles/oligochitosan on the white blood cell recovery of Mice exposed to gamma-ray radiation", *Journal of Chemistry*, **2021**, pp.1-9.

[14] N.T. Long, T.L.T. Ha, H.N. Son, L.Q. Luan (2019), "Radiation degradation of β -Glucan extracted from brewer's yeast for enhancing growth promotion and immunostimulant activities on broilers", *International Journal of Polymer Science*, **2019**, pp.1-9.

[15] M. Mathew, B. Nayarana (2006), "An easy spectrophotometric determination of selenium using azure B as a chromogenic reagent", *Indian Journal of Chemical Technology*, **13**, pp.155-158.

[16] P. Chen, L. Song, Y. Liu, Y. Fang (2007), "Synthesis of silver nanoparticles by γ -ray irradiation in acetic water solution containing chitosan", *Radiation Physics and Chemistry*, **76(7)**, pp.1165-1168.

[17] S. Remita, P. Fontaine, C. Rochas, F. Muller, M. Goldmann (2005), "Radiation induced synthesis of silver nanoshells formed onto organic micelles", *European Physical Journal D*, **34**, pp.231-233.

[18] L.T.A. Nhlen, N.D. Luong, L.T.T. Tien, L.Q. Luan (2018), "Radiation synthesis of silver nanoparticles/chitosan for controlling leaf fall disease on rubber trees causing by *Corynespora cassiicola*", *Journal of Nanomaterials*, **3**, pp.1-9.

[19] A.A. Menazea, A.M. Ismail, N.S. Awwad, H.A. Ibrahim (2020), "Physical characterization and antibacterial activity of PVA/Chitosan matrix doped by selenium nanoparticles prepared via one-pot laser ablation route", *Journal of Materials Research and Technology*, **9(5)**, pp.9598-9606.

[20] X. Jia, Q. Liu, S. Zou, X. Xu, L. Zhang (2015), "Construction of selenium nanoparticles/ β -glucan composites for enhancement of the antitumor activity", *Carbohydrate Polymers*, **117**, pp.434-442.