

**SỰ BIẾN ĐỔI THEO THÁNG CỦA ĐẶC ĐIỂM  
HÓA HỌC VÀ TÍNH CHẤT GEL CỦA AGAR CHIẾT TỪ  
*GRACILARIA TENUISTIPITATA* TRONG VỊNH NHA TRANG,  
VIỆT NAM**

Trần Thị Thanh Vân, Võ Mai Như Hiếu, Lê Như Hậu,  
Phạm Đức Thịnh, Bùi Minh Lý  
*Viện Nghiên cứu và Ứng dụng Công nghệ, Nha Trang*

**Tóm tắt** Tính chất gel và thành phần hóa học của agar chiết từ loài rong *G. tenuistipitata* thu thập tại các tháng khác nhau trong năm trong vịnh Nha Trang - Việt Nam đã được nghiên cứu. Hiệu suất chiết agar từ rong tự nhiên biến đổi từ 11 % theo khối lượng khô vào tháng 8 đến 28,3 % vào tháng 4 trong khi hiệu suất chiết agar có xử lý kiềm biến đổi từ 9,3 đến 23,8 %. Sức đông (nồng độ 1%) tăng nhanh khi chiết agar có xử lý kiềm và cao nhất vào tháng 3 (923,3 g/cm<sup>2</sup>). Hàm lượng sulfat dao động trong khoảng 3,4 đến 4,3 % và giảm nhiều khi rong được xử lý kiềm (1,5-1,3 %). Thành phần chính của agar là 3,6 anhydro-L-galactose (31,7 đến 46,5 % mol tính theo tổng hàm lượng đường) và galactose (52,8 đến 72,3 %). Agar bị thế một phần tại vị trí 6 của D-galactose (12,9 đến 16,5 %).

**MONTHLY VARIATION IN THE CHEMICAL AND GELLING  
CHARACTERISTICS OF AGAR FROM *G. TENUISTIPITATA*  
COLLECTED FROM NHA TRANG BAY IN VIET NAM**

Tran Thi Thanh Van, Vo Mai Nhu Hieu, Le Nhu Hau,  
Pham Duc Thinh, Bui Minh Ly  
*Institute of Technological Research and Application, 02 Hung Vuong St.,  
Nhatrang city, Vietnam*

**Abstract** The chemical and gelling properties of agar from *G. tenuistipitata* collected from Nhatrang bay in Vietnam at different months of the year were studied. Agar yield varied from 11 % of the dry weight in August to 28.3 % in April while the yield of alkali treated agar varied from 9.3 % to 23.8 %. Gel strength (1% concentration) increased when alkali treatment was carried out and was highest in March (923 g/cm<sup>2</sup>). Sulfate content ranged 3.4-4.3 % and decreased significantly when the seaweed was treated with alkali (1.5-1.1 %). The main components of this agar were 3.6 anhydro-L-galactose (31.7 to 46.5 molar % of the total amount of sugars) and galactose (52.8 to 72.3 %). The agar was partly substituted on the position 6 of 3-linked D-galactose (12.9 to 16.5 % of 6-O-methyl-D-galactose).

## I. MỞ ĐẦU

Agar là một loại keo rong biển được sử dụng rộng rãi trong các lĩnh vực khoa học và hoạt động sản xuất. Nguồn cung cấp agar chủ yếu tại các vùng khí hậu nhiệt đới và cận nhiệt đới là các loài rong thuộc chi *Gracilaria* và chi *Gelidium*, chúng chiếm 90 % nguồn nguyên liệu để sản xuất agar (Perez, 1999). Agar bao gồm hai loại chính agar trung tính và agar mang điện tích (agaropectin). Agar trung tính có khả năng tạo gel cao trong phân tử của chúng gồm các disaccharide agarobiose và các disaccharide này có thể được methyl hóa tại các vị trí C6 và C2 trong các gốc D-galactopyranosyl và 3,6 anhydrogalactopyranosyl. Agar mang điện tích khả năng tạo gel kém trong phân tử của chúng gồm disaccharide agarobiose được sulfat hóa ở các vị trí C2, C4 của gốc D-galactopyranosyl và lượng lớn disaccharide agaran được sulfat hóa tại vị trí C6 trong gốc L-galactopyranosyl hay còn gọi là porphyran (Lahay, 2001). Trong quy trình sản xuất agar với qui mô pilot và công nghiệp thường phải tiến hành qua giai đoạn xử lý kiềm nhằm chuyển porphyran thành disaccharide agarobiose làm tăng khả năng tạo gel của agar (Ohno và *cs.*, 1997)

Tính chất gel (sức đông, nhiệt độ đông, tan đông và độ nhớt) của agar phụ thuộc vào thành phần hóa học của agar. Sức đông tăng cùng chiều với hàm lượng 3,6 anhydrogalactose và ngược chiều với hàm lượng sulfat trong khi nhiệt độ đông và tan đông phụ thuộc vào mức độ methyl hóa của disaccharide agarobiose (Lahay, 2001).

Đã có nhiều công trình công bố về sự biến đổi theo mùa của hàm lượng và chất lượng agar chiết từ các loài rong *Gracilaria* thu thập tại các vùng khí hậu nhiệt đới và cận nhiệt đới như: *Gracilaria* sp., *Gracilaria verrucosa*, *Gracilaria sordida*... (Bird, 1984; Chirapaat & Ohno, 1993; Christeller & Laing, 1989). Tuy nhiên chưa có công trình nào công bố về sự biến đổi theo mùa lên hàm lượng và chất lượng agar chiết từ loài rong *G. tenuistipitata*. Đây là loài rong phân bố phổ biến ở bờ biển Trung Quốc và Việt Nam.

Trong bài báo này chúng tôi nghiên cứu sự biến đổi theo tháng của đặc điểm hóa học và tính chất gel của agar chiết tự nhiên và xử lý kiềm từ loài rong *G. tenuistipitata*. Từ đó định hướng thời gian thu hoạch loài rong này thích hợp cho công nghệ chế biến chúng.

## II. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Mẫu rong *Gracilaria tenuistipitata* được thu thập tại các ao nuôi tôm hoặc mọc tự nhiên tại khu vực cửa sông Cái, vịnh Nha Trang, Khánh Hòa thời gian từ tháng 1 đến tháng 10 năm 2005.

Mẫu rong biển sau khi thu về rửa sạch nước biển, rác và cát bằng nước ngọt đem phơi khô rồi chiết theo qui trình của Ohno và cs. (1997) như sau:

- Chiết agar có xử lý kiềm: 40 g rong khô rửa sạch được xử lý bằng 2 lít dung dịch NaOH 6 % ở nhiệt độ 70-80 °C trong 3 giờ và rửa dưới vòi nước trong 30 phút. Sau đó được xử lý tiếp bằng 2 lít dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,11-0,18%) trong 1 giờ và rửa lại dưới vòi nước trong 2 giờ. Mẫu rong sau khi xử lý đem chiết 3 lần với nước cất (pH=7-8) ở nhiệt độ 100 °C trong 3 giờ để thu nhận được dung dịch agar, lọc và lấy dung dịch, loại nước khỏi dung dịch này bằng làm lạnh, xả đá, sấy khô, ta thu được agar dạng sợi.
- Chiết agar tự nhiên: giống như chiết agar xử lý kiềm nhưng không thực hiện giai đoạn xử lý kiềm bằng NaOH 6%.
- Xác định chất lượng agar thu được bằng cách đo thông số sức đông của dung dịch agar 1% trên máy Rheo Meter model CR-500DX.
- Xác định thành phần monosaccharide bằng phương pháp của Trần Thị Thanh Vân và cs. (2007) các mẫu alditol axetate của các mẫu đường được phân tích trên máy GC-FID.
- Xác định hàm lượng sulfat bằng phương pháp turbidity (Babil, 1977).

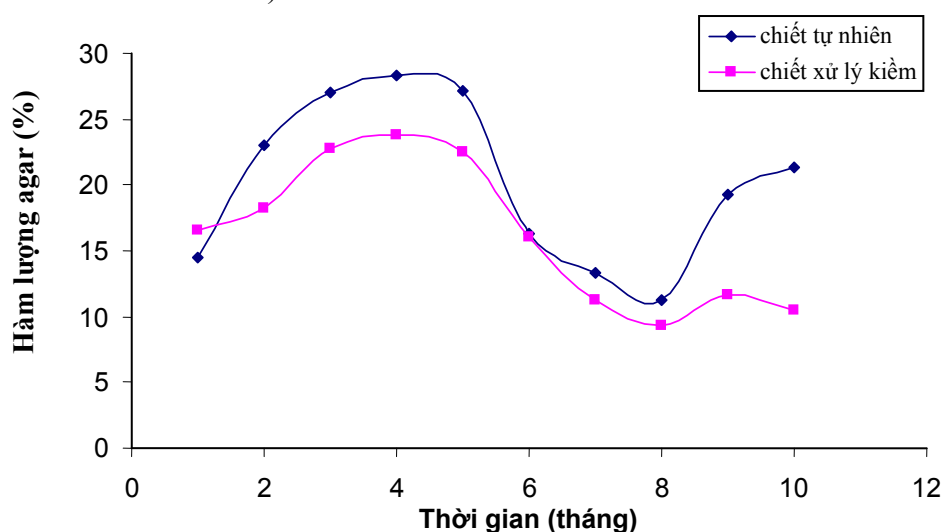
## III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 1. Sự biến đổi theo tháng của hàm lượng agar

Từ hình 1 cho thấy rằng hàm lượng agar chiết tự nhiên từ loài rong *G. tenuistipitata* trong một năm thay đổi trong khoảng từ 11 đến 28,3 % và cao nhất vào các tháng ba, tư và tháng năm là những tháng có khí hậu khô và ẩm rồi sau đó hàm lượng agar giảm dần vào các tháng 6, 7, 8 và tăng vào tháng 9, 10 và 11. Trong khi hàm lượng agar chiết xử lý kiềm tăng dần từ tháng 1 đến tháng 4 và sau đó giảm dần vào tháng 6, 7, 8 và tăng nhẹ vào tháng mùa mưa (tháng 9 và 10). Đặc biệt hàm lượng agar bị mất khi chiết xử lý kiềm tăng từ 5 đến 10 % khi chiết agar từ mẫu rong thu thập vào tháng 8, 9 và 10. Kết quả

nhận được này tương tự với các kết quả nghiên cứu của Freile-Pelegrin & Robledo (1997)

So sánh với hàm lượng chiết agar tự nhiên từ một số loài rong thuộc chi *Gracilaria* ở vùng nhiệt đới khác thì hàm lượng agar từ rong *G. tenuistipitata* Việt Nam nhỏ hơn hàm lượng agar chiết từ các loài rong thuộc bờ biển Chi Lê và lớn hơn hàm lượng agar chiết từ các loài rong thuộc bờ biển Venezuela và tương đương với hàm lượng agar chiết từ vùng biển Thái Lan, Philipin và Trung Quốc (Arano, 2000; Freile-Pelegrin & Robledo, 1997; Mouradi-Givernaud và cs. 1993).



Hình 1. Sự thay đổi của hàm lượng agar trong loài rong *G. tenuistipitata* theo tháng trong năm 2005

## 2. Sự biến đổi của thành phần hóa học và tính chất gel của agar

Kết quả thu được ở bảng 1 cho thấy rằng thành phần hóa học chính của agar chiết từ loài rong *G. tenuistipitata* là galactose, 3,6 anhydrogalactose và sulfat trong thời gian 10 tháng dao động như sau: agar chiết tự nhiên hàm lượng sulfat (3,8 - 6,3 %), galactose (69,5 - 77,7 %), 3,6 anhydro galactose ( 22,3 % - 28,4%) và agar chiết xử lý kiềm hàm lượng sulfat (1,1-1,5 %), galactose (53,5 - 62,5 %), 3,6 anhydro galactose (46,5 % - 37,5%). Ảnh hưởng của mùa lên sự thay đổi của thành phần hóa học chính thể hiện tương đối rõ rệt. Đó là hàm lượng sulfat giảm vào mùa hè là các tháng có khí hậu khô và nóng sau đó tăng dần vào mùa thu là các tháng 8, 9 và 10 có khí hậu mát và có mưa. Khi xử lý kiềm hàm lượng sulfat giảm đáng kể, điều này chứng tỏ rằng trong agar chiết tự nhiên nhóm sulfat tồn tại chủ yếu dưới dạng porphyrin (tiền tố agarobiose). Trong khi hàm lượng 3,6 anhydro galactose tăng dần từ tháng 1 cho đến tháng 5 và sau đó giảm dần. Mặc dù có sự thay đổi theo mùa của thành phần hóa học

chính của agar là galactose và 3,6 anhydrogalactose nhưng mức độ methyl hóa của cacbon ở vị trí C2 trong gốc 3,6 anhydrogalactopyranosyl hầu như không thay đổi và mức độ methyl hóa của cacbon ở vị trí C6 trong gốc galactopyranosyl chỉ thay đổi nhỏ vào các tháng mùa thu là các tháng 8, 9 và 10.

Bảng 1. Sự biến đổi theo tháng của thành phần hóa học của agar trong loài rong *G. tenuistipitata* năm 2005

Tháng	Kí hiệu mẫu	Sulfat (%)	Thành phần monosaccharide (% mol)			
			Galactose (DG)	% methyl hóa ở DG6	3,6 anhydro galactose (LA)	% methyl hóa ở LA2
Tháng 1	A	1,2	61,9	16,2	38,1	3,4
	N	4,2	76,8	16,1	23,2	3,5
Tháng 2	A	1,1	57,7	16,0	42,3	3,7
	N	4,5	76,5	16,4	23,5	3,5
Tháng 3	A	0,9	53,5	16,3	46,5	3,6
	N	4,3	75,5	16,3	24,5	3,5
Tháng 4	A	1,4	61,4	16,4	38,6	3,7
	N	4,0	72,8	16,1	27,2	3,4
Tháng 5	A	1,6	62,5	16,3	37,5	3,7
	N	3,9	71,6	16,5	28,4	3,5
Tháng 6	A	1,1	61,5	16,5	38,5	3,6
	N	3,8	74,8	15,9	25,2	3,7
Tháng 7	A	1,5	64,8	16,3	35,2	3,5
	N	4,0	75,3	15,8	24,7	3,6
Tháng 8	A	1,4	62,1	14,7	37,9	3,6
	N	5,8	76,9	14,4	23,1	3,7
Tháng 9	A	1,3	61,9	14,2	38,1	3,5
	N	6,3	77,7	14,3	22,3	3,7
Tháng 10	A	1,4	61,5	13,3	38,5	3,6
	N	5,9	77,5	12,9	22,5	3,7

Sự thay đổi của thành phần hóa học theo tháng được giải thích bởi điều kiện nuôi trồng rong thay đổi theo mùa như là độ mặn, nhiệt độ môi trường và

cường độ ánh sáng đã ảnh hưởng đến quá trình sinh tổng hợp agar của cây rong.

Bảng 2. Sự biến đổi theo tháng của tính chất gel của agar trong loài rong *G. tenuistipitata* năm 2005

Tháng	Kí hiệu mẫu	Tính chất gel của agar			
		Độ nhớt (CPs)	Sức đông (g/cm <sup>2</sup> )	Nhiệt độ đông (°C)	Nhiệt độ tan đông
Tháng 1	A	7,25	398,2	40-42 °C	85,7-86,5 °C
	N	12,36	84,4	40-42 °C	86,5-87,2 °C
Tháng 2	A	9,3	697,1	40-42 °C	88,7-89,2 °C
	N	11,23	81,7	40-42 °C	82,2-83,2 °C
Tháng 3	A	10,8	923,0	40-42 °C	90,5-91,0 °C
	N	11,2	96,4	40-42 °C	85,2-86,0 °C
Tháng 4	A	14,9	222,3	40-42 °C	89,0-89,7 °C
	N	11,2	102,9	40-42 °C	86,0-87,0 °C
Tháng 5	A	8,1	194,4	40-42 °C	86,0-87,0 °C
	N	7,3	102,0	40-42 °C	87,0-87,5 °C
Tháng 6	A	8,5	237,8	40-42 °C	92,7-97, °C
	N	10,9	97,0	40-42 °C	91,7-92,5 °C
Tháng 7	A	10,1	256,4	40-42 °C	89,0-90,0 °C
	N	9,7	67,9	40-42 °C	88,0-88,5 °C
Tháng 8	A	15,2	352,5	40-42 °C	93,5-95,0 °C
	N	15,2	65,0	40-42 °C	94,5-95,0 °C
Tháng 9	A	18,7	347,0	40-42 °C	93,5-95,0 °C
	N	9,7	33,7	40-42 °C	87,0-88,0 °C
Tháng 10	A	11,2	336,4	40-42 °C	94,0-95,0 °C
	N	9,7	45,05	40-42 °C	89,0-90,5 °C

Sự biến đổi của độ nhớt, nhiệt độ đông và tan đông của agar chiết tự nhiên và chiết xử lý kiềm theo mùa không rõ ràng (Bảng 2). Độ nhớt dao động

trong khoảng (7,25 - 15,2 CPs), nhiệt độ đông trong khoảng (40 -42 °C) và nhiệt độ tan đông trong khoảng (82-95 °C). Trong khi sự biến đổi sức đông theo mùa được thể hiện rõ ràng hơn. Trong 10 tháng khảo sát, kết quả thu được là sức đông tăng trong 3 tháng mùa khô, khí hậu ẩm sau đó giảm dần vào tháng 6, 7 và 8 và ít thay đổi trong các tháng mùa mưa. Sự biến đổi của sức đông hoàn toàn phù hợp theo sự biến đổi của thành phần hóa học. Sức đông tăng khi hàm lượng sulfat giảm và hàm lượng 3,6 anhydrogalactose tăng. Tuy nhiên agar chiết xử lý kiềm từ rong thu thập từ tháng 4 đến tháng 10 thì ít có sự liên quan giữa thành phần hóa học và sự thay đổi sức đông của agar và như vậy những yếu tố ảnh hưởng lên sức đông của agar không chỉ là thành phần hóa học mà còn có những yếu tố khác. Theo Rochas và Lahay [8] thì một trong những yếu tố đó là độ dài của mạch phân tử polyme agar. Vì vậy chúng tôi cho rằng có thể trong những tháng 4, 5, 6 và 7 với điều kiện môi trường khô và nóng có xảy ra hiện tượng thủy phân làm ngắn mạch phân tử polyme agar.

Agar chiết tự nhiên có sức đông nhỏ ( $\leq 100 \text{ g/cm}^2$ ) khi xử lý kiềm sức đông tăng lên một cách đáng kể từ (194 -932  $\text{g/cm}^2$ , bảng 3), để agar đạt sức đông  $> 300 \text{ g/cm}^2$  cho mục đích thương mại thì trong quy trình sản xuất agar từ loài rong *G. tenuistipitata* thì phải qua giai đoạn xử lý kiềm thực hiện phản ứng chuyển hóa từ porphyran (tiền tố agarobiose) thành agarobiose làm tăng sức đông của agar. Lahaye và Yaphe (1988) cho rằng trong giai đoạn cây rong còn non sẽ tổng hợp được polysaccharide dạng agar có chứa nhiều porphyran hơn giai đoạn cây rong trưởng thành và suy thoái. Trong công trình này chúng tôi cũng thu được kết quả tương tự đó là khi chiết xử lý kiềm từ rong thu thập trong các tháng 1, 2 và 3 tương ứng với giai đoạn cây rong còn non hàm lượng 3,6 anhydro galactose tăng cực đại tại tháng 3 (tăng từ 24,5 đến 26,5 %).

#### IV. KẾT LUẬN

Qua kết quả nghiên cứu sự biến đổi theo tháng của đặc điểm hóa học và tính chất gel của agar chiết từ *G. tenuistipitata* tại vịnh Nha Trang chúng tôi đưa ra kết luận sau:

- Agar chiết xử lý kiềm từ loài rong *G. tenuistipitata* về chất lượng và hiệu suất chiết có thể sử dụng trong công nghiệp và xuất khẩu được.
- Điều kiện môi trường thích hợp để loài rong trên cho agar chất lượng cao sử dụng trong công nghiệp là vào mùa khô và ẩm. Thời gian thu hoạch rong thích hợp nhất tại vịnh Nha Trang là vào tháng 3 hàng năm.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Arano K.G., G.C. Trono Jr, N.E. Montano, A.Q. Hurtado, R.D. Villanueva, 2000. Growth, Agar Yield and Quality of Selected Agarophyte Species from the Philippines. *Botanica Marina*, 43: 517-524.
- Babil C., 1977. An improved turbidimetric procedure for the determination of sulfate in plants and soil". *Talanta*, 24: 49-50.
- Bird K.T., 1984. Season variation in protein: carbohydrate ratios in subtropical estuarine alga, *Gracilaria verrucosa*, and the determination of nitrogen limitation status using these ratios. *Botanica Marina*, 24: 111-115.
- Chirapaat A., M. Ohno, 1993. Season variation in the physical properties of agar and biomass of *Gracilaria* sp. (chodra type) from Tosa bay, southern Japan. *Hydrobiologia*, 260/261, pp. 541-547.
- Christeller J. T., W. A. Laing, 1989. The effect of environment on the agar yield and gel characteristics of *Gracilaria sordida* Nelson (Rhodophyta). *Botanica Marina*, 32: 447-455.
- Freile-Pelegrin Y., D. Robledo, 1997. Effects of Season on the Agar Content and Chemical Characteristics of *Gracilaria cornea* from Yucatan, Mexico. *Botanica Marina*, 40: 285-290.
- Lahay M., 2001. Developments on gelling algal galactans, their structure and physico-chemistry. *J. Appl. Phycol.*, 13: 173-184.
- Lahaye M., W. Yaphe, 1988. Effects of season on the chemical structure and gel strength of *Gracilaria pseudoverrucosa* agar (Gracilariaceae, Rhodophyta). *Carbohydr. Polymer*, 8: 285-301.
- Mouradi-Givernaud A., H. Morva, J. Cosson, 1993. Agar from *Gelidium latifolium* (Rhodophyceae): Biochemical Composition and Seasonal Variation. *Botanica Marina*, 35: 153-159.
- Murano E., 1995. Chemical structure and quality of agar from *Gracilaria*. *J. Phycol.* 7: 245-264.
- Ohno M., Q. N. Huynh, S. Hilave, 1997. Biology and agar quality of cultivated *Gracilaria* from Viet Nam. *Bull. Mar. Sci. Fish. Kochi Univ.* 17: 15-21.
- Perez R., 1999. La culture des algues marines dans le monde, IFREMER.
- Trần Thị Thanh Vân, Bùi Minh Lý và Chu Đình Kính, 2007. Phân tích thành phần đường trong polysacrit dạng agar chiết từ một số loài rong đỏ Việt Nam. *TC. Phân tích hóa lý và sinh học*, Số 2(12): 3-7.